

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64+541.18

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

М.Н. Горбунова

Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с кротоновой кислотой. Установлено, что сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид с непредельной кислотой протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле. Кротоновая кислота менее активна по сравнению с 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридом, поэтому при всех составах начальной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями аллилового мономера.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-гуанидиний хлорид, сополимеры, кинетические закономерности.

DOI: 10.26456/vtchem10

Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Из литературы известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4].

Перспективными с этой точки зрения являются и сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ). Однако к настоящему времени имеется ограниченное число работ, посвященных исследованию реакции сополимеризации 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с мономерами, содержащими карбоксильную группу. Ранее была изучена сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой и фумаровой кислотами [5–7].

В настоящей работе показана принципиальная возможность синтеза сополимеров АГХ с кротоновой кислотой в присутствии радикального инициатора, изучены относительные активности

мономеров, кинетические закономерности сополимеризации в области малых конверсий и структура получаемых сополимеров.

Экспериментальная часть

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [14]. Кротоновую кислоту фирмы «Aldrich» использовали без дополнительной очистки, $T_{пл} = 70-72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [8] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

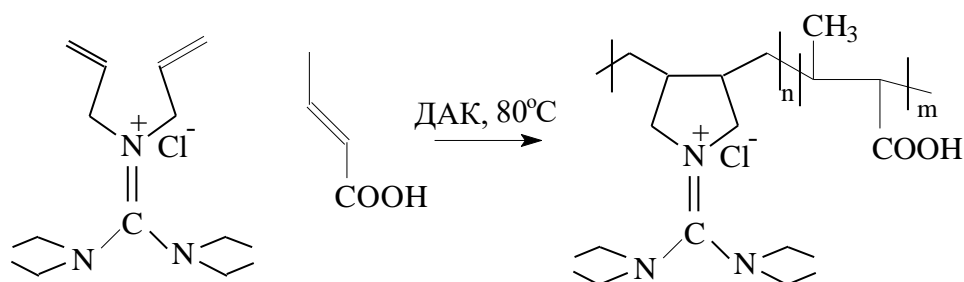
Сополимеризацию АГХ с КК проводили в массе и растворе метанола в присутствии ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением в ТГФ из раствора в метаноле и сушили в вакууме при $40-50^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker». В качестве растворителя использовали $\text{DMSO}-d_6$.

ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/S Bruker в вазелиновом масле при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Методом радикальной полимеризации в присутствии ДАК нами были получены сополимеры АГХ с КК.



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров представлена на рис. 1. Относительные активности АГХ и КК (M_2), рассчитанные методами Майо – Льюиса [9], Файнeman а–Росса [10] и Келена – Тюдеша [11], хорошо совпадают. Видно, что АГХ более активен, чем КК, поэтому при всех составах исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями АГХ. В результате кинетических исследований сополимеризации АГХ с КК в метаноле на начальных степенях превращения установлено, что соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном

механизме обрыва растущих цепей, а также об отсутствии деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам [12; 13]. При увеличении содержания кротоновой кислоты (M_2) в исходной мономерной смеси значения скорости сополимеризации снижаются (рис.2).

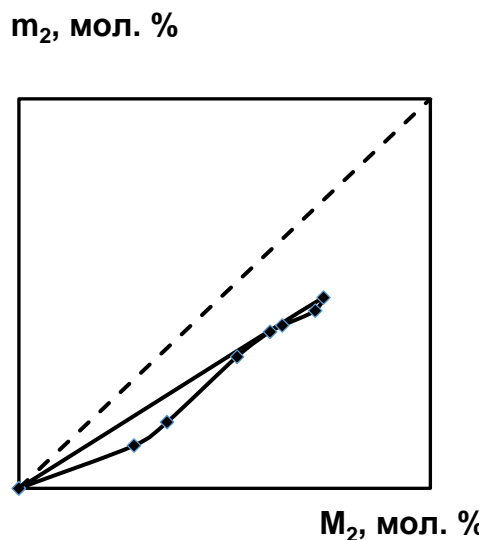


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АГХ с КК от состава исходной смеси мономеров (M_2 и m_2 – мольные доли КК в исходной смеси и в сополимере соответственно). [ДАК] = 5 вес. %, 80 °С

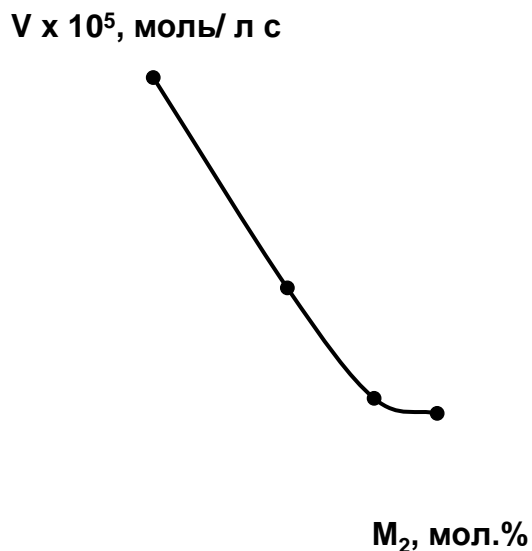


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с КК (M_2) от состава исходной смеси мономеров: Метанол: $[M_1 + M_2] = 0.3$ моль/л, [ДАК] = $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 80$ °С

Температурную зависимость скорости реакций исследовали в интервале температур 60 – 90 °С. Значение эффективной энергии активации реакции сополимеризации в метаноле составляет 74.8 ± 1.6 кДж/моль.

Методом ЯМР спектроскопии установлено, что АГХ участвует в реакциях полимеризации с КК с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры АГХ с КК нетоксичны и могут быть использованы в медицинских целях. Исследование биоцидной активности сополимера АГХ с КК показало, что сополимер обладает выраженной антимикробной активностью к грам(+)-микрофлоре (золотистый стафилококк) и является перспективным для использования в медицине и биотехнологии.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 18-03-00139-а) и программой Президиума РАН «Биомолекулярная химия и органический синтез» № 15-21-3-2.

Список литературы

1. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соедин. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118 – 2136.
2. Топчиев Д.А., Капцов И.И., Гудкова А.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б. И., Пархамович Е. С. А.с. 910664 СССР // Б. И. 1982. № 9. С. 91.
3. Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоси Ц. Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. № 11. Т. 445 П.
4. Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Pat 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22. С744П.
5. Горбунова М.Н., Карманов В.И. // Высокомолек. соедин. 2011. Т. 53, № 4. С. 593–596.
6. Горбунова М.Н. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2011. С. 283–285.
7. Горбунова М.Н. // Журн. прикл. Хим. 2012. Т. 85, № 7. С. 1155–1158.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
9. Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66, № 9. P. 1594–1601.
10. Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5, № 2. P. 269–284.
11. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9, № 1. P. 1–27.
12. Bartlett P.D., Altschul R. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67, № 5. P. 812–816.
13. Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci., Chem. A. 1979. V. 13, № 1. P. 111-131.

COPOLYMERIZATION OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH CROTONIC ACID

M.N. Gorbunova

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Perm

New copolymers of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with crotonic acid were obtained by free radical polymerization. It was determined that copolymerization reaction of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with crotonic acid proceeds with formation of copolymers, characterized by statistical distribution of comonomer units in macromolecules. As a result, the copolymers by diallyl monomer units were obtained. Crotonic acid is less active if compared with 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride – copolymers are enriched by allyl monomer at all ratios of the comonomers in the initial mixture.

Keywords: *2,2diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, copolymers, kinetics*

Об авторе:

ГОРБУНОВА Марина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения РАН.
e-mail: mngorb@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 ноября 2017 г.